

JP-A No. 2003-128953

[Abstract]

[Problem]

To provide a printing ink composition excellent in hue and fastness (particularly ozone resistance), a color filter in a thermal transfer-type image-forming material, and a coloring composition applicable in the coloring liquid and the like, and to further provide an inkjet recording method capable of forming an image having excellent hue, high resistance to light, and an active gas, particularly ozone gas, in an environment by using the coloring composition in inkjet recording, and a method for improving ozone resistance.

[Means for Resolution]

Provided are a coloring composition characterized by containing at least one type of azo dye in which a maximum absorption wavelength λ_{\max} is 390 nm to 470 nm and an oxidation potential is greater than 1.0 V (vs SCE), the inkjet recording method using the composition, and a method for improving ozone resistance.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-128953

(P2003-128953A)

(43)公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 9 B 67/20		C 0 9 B 67/20	K 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 B 29/48	4 J 0 3 9
C 0 9 B 29/48		C 0 9 D 11/00	
C 0 9 D 11/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全16頁)

(21)出願番号 特願2002-131536(P2002-131536)

(22)出願日 平成14年5月7日(2002.5.7)

(31)優先権主張番号 特願2001-247050(P2001-247050)

(32)優先日 平成13年8月16日(2001.8.16)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 原田 徹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フィルム株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム(参考) 20056 EA13 FC02

2H086 BA55 BA60

4J039 BC40 BC55 BC73 BC74 BC76

BC77 BC79 CA06 EA17 EA35

GA24

(54)【発明の名称】 着色組成物、インクジェット記録方法、オゾン耐性改良方法

(57)【要約】

【課題】 色相と堅牢性（特に耐オゾン性）に優れた、印刷用のインク組成物、感熱転写型画像形成材料におけるカラーフィルター、染色液等に応用できる着色組成物を提供する。更に、上記着色組成物をインクジェット記録に使用することにより、良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することが出来るインクジェット記録方法及びオゾン耐性改良方法を提供する。

【解決手段】 最大吸収波長 λ_{max} が 390 nm ~ 470 nm で、酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴であるアゾ色素を少なくとも一種含有することを特徴とする着色組成物、及びそれを用いたインクジェット記録方法並びにオゾン耐性改良方法。

【特許請求の範囲】

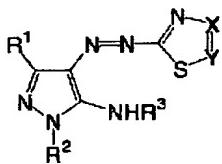
【請求項1】 最大吸収波長 λ_{max} が 390 nm ~ 470 nm で、かつ、酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴であるアゾ色素を少なくとも一種含有することを特徴とする着色組成物。

【請求項2】 最大吸収波長 λ_{max} における吸光度 I (λ_{max}) と、 $\lambda_{max} + 70$ nm における吸光度 I ($\lambda_{max} + 70$) の比 $I(\lambda_{max} + 70)/I(\lambda_{max})$ が 0.2 以下であることを特徴とする請求項1に記載の着色組成物。

【請求項3】 前記アゾ色素が下記一般式(1)で表されるアゾ色素であることを特徴とする請求項1又は2に記載の着色組成物。

【化1】

一般式(1)



[式(1)中、R¹及びR³は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。R²は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシリル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。X及びYは、一方は窒素原子を表し、他方は-CR⁴を表す。R⁴は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリール基、アリールチオ基、アリールスルホニル基、アリールスルフィニル基、アリールオキシ基またはアシリルアミノ基を表す。それぞれの置換基はさらに置換基を有していてもよい。]

【請求項4】 インクジェット記録用インクを用いて、受像材料に画像を形成するインクジェット記録方法において、

前記インクジェット記録用インクとして、請求項1~3の何れか1項に記載の着色組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項5】 請求項1~3の何れか1項に記載の着色組成物を用いて画像を形成することにより耐オゾン性が改良された着色画像を得ることを特徴とするオゾン耐性改良方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アゾ色素を用いた耐オゾン性が改良された着色組成物、特にイエローインクジェット記録用インクに適用できる、耐オゾン性が改良され、色相の優れた着色組成物、並びに該着色組成物

を用いたインクジェット記録方法及びオゾン耐性改良方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、ディスプレーではLCDやPDPにおいて、撮影機器ではCCDなどの電子部品においてカラーフィルターが使用されている。

【0003】 これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録する為に、いわゆる加法混色法や減法混色法の三原色の色素(染料や顔料)が使用されているが、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件に耐えうる堅牢な色素がないのが実状であり、改善が強く望まれている。一方、インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能であること、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。

【0004】 インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と、画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式とがあり、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、及び静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体(溶融型)インクが用いられる。

【0005】 このようなインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス(N₂O_x、オゾン等の酸化性ガスの他SO_xなど)に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。特に、良好なイエロー色相を有し、光及び環境中の活性ガス、中でもオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢な色素が強く望まれている。

【0006】 上記インクジェット記録用インクに用いられるイエロー色素としては、アゾ色素が代表的である。

上記アゾ色素として代表的なものは、特開昭57-5770号公報及び58-147470号公報に記載の、アミノピラゾールアゾ色素及びピラゾロンアゾキレート色素、特開昭57-642775号公報に記載のピラゾロンアゾ色素、特開平6-184481号公報に記載のピリドンアゾ色素、特開平5-255625号公報及び5

-331396号公報に記載のスチルベンアゾ色素、特開昭57-65757号公報に記載のビスアゾ染料などを挙げることができる。また、特開平2-24191号公報には熱転写用チアジアゾールーアゾーピラゾール色素が開示されている。

【0007】これらの色素は、昨今環境問題として取りあげられることの多い酸化窒素ガスやオゾン等の酸化性ガスによって変色及び消色し、同時に印字濃度も低下してしまう。また、耐光性も必ずしも満足できない色素が多い。

【0008】今後、使用分野が拡大して、広告等の展示物に広く使用されると、光や環境中の活性ガスに曝される場合が多くなるため、特に良好な色相を有し、光堅牢性及び環境中の活性ガス(NO_x 、オゾン等の酸化性ガスの他 SO_x など)に対する堅牢性に優れた色素及びインク組成物がますます強く望まれるようになる。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たすアゾ色素及びイエロー色素を搜し求めることは、極めて難しい。

【0009】これまで、耐オゾンガス性を付与したアゾ色素及びイエロー色素は、知られていない。さらに、色相と光及び酸化性ガス堅牢性を両立させるには至っていないのが現状である。特に耐オゾンガス性に関しては指針となる色素の性質について報告された例は今までに無かった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、色相と堅牢性（特に耐オゾン性）に優れた、インクジェットなどの印刷用のインク組成物、感熱転写型画像形成材料におけるインクシート、電子写真用のトナー、LCD、PDPやCCDで用いられるカラーフィルター、各種繊維を染色する染色液等に応用できる着色組成物を提供する。更に、上記着色組成物をインクジェット記録に使用することにより、良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することが出来るインクジェット記録方法及びオゾン耐性改良方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、良好な色相と光堅牢性及びガス堅牢性（特に、オゾンガス）の高いイエロー色素誘導体を詳細に検討したところ、特定の酸化電位を有するアゾ色素により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

<1> 最大吸収波長 λ_{max} が390nm～470nmで、かつ、酸化電位が1.0V(v s SCE)よりも貴であるアゾ色素を少なくとも一種含有することを特徴とする着色組成物である。

【0012】<2> 最大吸収波長 λ_{max} における吸

10

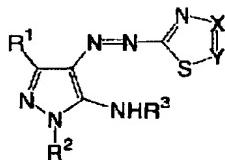
光度 $I(\lambda_{\text{max}})$ と、 $I(\lambda_{\text{max}} + 70\text{ nm})$ における吸光度 $I(\lambda_{\text{max}} + 70\text{ nm})$ との比 $I(\lambda_{\text{max}} + 70\text{ nm})/I(\lambda_{\text{max}})$ が0.2以下であることを特徴とする<1>に記載の着色組成物である。

【0013】<3> 前記アゾ色素が下記一般式(1)で表されるアゾ色素であることを特徴とする<1>又は<2>に記載の着色組成物である。

【0014】

【化2】

一般式(1)



20

【0015】【式(1)中、R¹及びR³は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。R²は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。X及びYは、一方は窒素原子を表し、他方は-CR⁴を表す。R⁴は、水素原子、ハログン原子、シアノ基、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリール基、アリールチオ基、アリールスルホニル基、アリールスルフィニル基、アリールオキシ基またはアシルアミノ基を表す。それぞれの置換基はさらに置換基を有していてもよい。】

30

【0016】<4> インクジェット記録用インクを用いて、受像材料に画像を形成するインクジェット記録方法において、前記インクジェット記録用インクとして、<1>～<3>の何れか1つに記載の着色組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録方法である。

<5> <1>～<3>の何れか1つに記載の着色組成物を用いて画像を形成することにより耐オゾン性が改良された着色画像を得ることを特徴とするオゾン耐性改良方法である。

40

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の着色組成物は、最大吸収波長 λ_{max} が390nm～470nmで、酸化電位が1.0V(v s SCE)よりも貴であるアゾ色素（以下、「本発明にかかるアゾ色素」という。）を少なくとも一種含有することを特徴とする。また、本発明にかかるアゾ色素は、前記最大吸収波長 λ_{max} における吸光度 $I(\lambda_{\text{max}})$ と、該最大吸収波長 $\lambda_{\text{max}} + 70\text{ nm}$ における吸光度 $I(\lambda_{\text{max}} + 70\text{ nm})$ との比 $I(\lambda_{\text{max}} + 70\text{ nm})/I(\lambda_{\text{max}})$ が、0.2以下であることが好ましい。

【0018】本発明の着色組成物は、特に、着色画像を

形成するために好適に用いられる着色組成物（着色画像形成用組成物）として好ましい。本発明の着色組成物は、上記のように規定された最大吸収波長 λ_{max} 及び酸化電位を有するために、着色画像を形成するための組成物として用いると、得られる着色画像のオゾン耐性が著しく改良される。又オゾン耐性が強く求められているインクジェット記録方法に好適に使用できる。以下、本発明について詳細に説明する。

【0019】[アゾ色素] 本発明にかかるアゾ色素は、最大吸収波長 λ_{max} が390nm～470nmで、酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とし、1.05V (vs SCE) よりも貴であることが好ましく、1.1V (vs SCE) より貴であることがより好ましい。

【0020】酸化電位の値(E_{ox})は、試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい（酸化電位が貴である）ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換れば、酸化されにくくことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。

【0021】本発明の着色組成物は、電子求引性基を導入して酸化電位をより貴としたアゾ色素を少なくとも一種含有することにより、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げる特徴としている。つまり、本発明の着色組成物は、酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴であるアゾ色素を少なくとも一種含有することにより、耐オゾン性を向上させている。

【0022】上記酸化電位は、当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えばP. Delahay著“New Instrumental Methods in Electrochemistry”(1954年Interscience Publishers社刊)やA. J. Bard他著“Electrochemical Methods”(1980年John Wiley & Sons社刊)、藤嶋昭他著“電気化学測定法”(1984年技報堂出版社刊)に記載されている。

【0023】具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタントリーや直流ポーラログラフィーを用いてSCE(飽和カロメル電極)に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料(例えばハイドロキノン)を入れて電位の再現性を保証することができる。また、用いる支持電解質や溶媒は、被験試料の酸化電位や溶解性により適当なものを選ぶことができる。用

いることができる支持電解質や溶媒については藤嶋昭他著“電気化学測定法”(1984年技報堂出版社刊)101～118ページに記載がある。

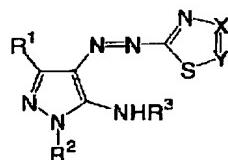
【0024】一方、本発明にかかるアゾ色素は、上記最大吸収波長 λ_{max} における吸光度I(λ_{max})と、該最大吸収波長 $\lambda_{max} + 70\text{ nm}$ における吸光度I($\lambda_{max} + 70\text{ nm}$)との比I($\lambda_{max} + 70\text{ nm}$) / I(λ_{max})が、0.2以下であることが好ましい。本発明で用いるアゾ色素は、吸収スペクトルの長波長側における裾切れが良好であると、色相が良好となり好ましい。このため、上記最大吸収波長 λ_{max} における吸光度I(λ_{max})と、該最大吸収波長 $\lambda_{max} + 70\text{ nm}$ における吸光度I($\lambda_{max} + 70\text{ nm}$)との比I($\lambda_{max} + 70\text{ nm}$) / I(λ_{max})が、0.2以下であることが好ましく、0.1以下であることがより好ましい。尚、ここで定義した吸収波長及び吸光度は、溶媒(水又は酢酸エチル)中での値を示す。

【0025】本発明におけるアゾ色素は、下記一般式(1)で表されるアゾ色素が好ましい。以下、一般式(1)で表されるアゾ色素について詳細に説明する。

【0026】

【化3】

一般式(1)



【0027】一般式(1)中、R¹～R³で表されるアルキル基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が1～30のアルキル基であることが好ましい。アルキル基が有する置換基としては、後述のアリール基の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子、スルホ基(塩の形でもよい)及びカルボキシル基(塩の形でもよい)が好ましい。上記アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、t-ブチル基、n-オクチル基、エイコシル基、2-クロロエチル基、ヒドロキシエチル基、シアノエチル基及び4-スルホブチル基を挙げることが出来る。

【0028】一般式(1)中、R¹～R³で表されるシクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が5～30のシクロアルキル基が好ましい。シクロアルキル基が有する置換基の例としては、後述のアリール基の置換基と同じものが挙げられる。上記シクロアルキル基の例としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4-n-デシルシクロヘキシル基を挙げることが出来る。

【0029】一般式(1)中、R¹～R³で表されるアルキル基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が

7～30のアラルキル基が好ましい。アラルキル基が有する置換基の例としては、後述のアリール基の置換基と同じものが挙げられる。前記アラルキル基の例としては、ベンジル基及び2-フェネチル基を挙げることが出来る。

【0030】一般式(1)中、R¹及びR³で表されるアルコキシ基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が1～30のアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基が有する置換基の例としては、後述のアリール基の置換基と同じものが挙げられる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、n-オクチルオキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシ及び3-カルボキシプロポキシなどを挙げることが出来る。

【0031】一般式(1)中、R¹～R³で表されるアリール基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が6～30のアリール基が好ましい。アリール基が有する置換基の例としては、ハログン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシリ基、ニトロ基、カルボキシリ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリルチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が挙げられる。

【0032】更にアリール基が有する置換基について詳しく説明する。アリール基が有する置換基としてのハログン原子は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を表す。一方、アリール基が有する置換基としてのアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基及びアラルキル基は、既述の一般式(1)中、R¹～R³で表されるアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基及びアラルキル基と同義である。

【0033】アリール基が有する置換基としてのアルケニル基は、直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基であり、炭素原子数が2～30のアルケニル基が好ましい。具体的には、ビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイル基、2-シクロペンタ-1-イル基、2-シクロヘキセン-1-イル基を挙げることが出来る。

【0034】アリール基が有する置換基としてのアルキニル基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が2～30のアルキニル基が好ましい。具体的には、エチニル基、プロパルギル基を挙げることが出来る。

【0035】アリール基が有する置換基としてのアリール基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が6～30のアリール基が好ましい。具体的にはフェニル基、p-トリル基、ナフチル基、m-クロロフェニル基、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル基を挙げることが出来る。

【0036】アリール基が有する置換基としてのヘテロ環基は、5または6員の置換もしくは無置換の芳香族もしくは非芳香族のヘテロ環化合物から、一個の水素原子を取り除いた一価の基であることが好ましく、より好ましくは、炭素原子数が3～30の5もしくは6員の芳香族のヘテロ環基である。具体的には、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基を挙げることが出来る。

【0037】アリール基が有する置換基としてのアリールオキシ基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が6～30のアリールオキシ基が好ましい。具体的には、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-t-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ基を挙げることが出来る。

【0038】アリール基が有する置換基としてのシリルオキシ基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が3～20のシリルオキシ基が好ましい。具体的には、トリメチルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基を挙げることが出来る。

【0039】アリール基が有する置換基としてのヘテロ環オキシ基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が2～30のヘテロ環オキシ基が好ましい。具体的には、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基を挙げることが出来る。

【0040】アリール基が有する置換基としてのアシルオキシ基は、ホルミルオキシ基、炭素数2～30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素原子数が6～30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基が好ましい。具体的には、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ基を挙げることが出来る。

【0041】アリール基が有する置換基としてのカルバモイルオキシ基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が1～30のカルバモイルオキシ基が好ましい。具体的には、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N,N-ジ-*n*-オクチルアミノカルボニルオキシ基、N-*n*-オクチルカルバモイルオキ

シ基を挙げることが出来る。

【0042】アリール基が有する置換基としてのアルコキシカルボニルオキシ基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が2~30のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。具体的には、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、t-ブロキシカルボニルオキシ基、n-オクチルカルボニルオキシ基を挙げることが出来る。

【0043】アリール基が有する置換基としてのアリールオキシカルボニルオキシ基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が7~30のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。具体的には、フェノキシカルボニルオキシ基、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基を挙げることが出来る。

【0044】アリール基が有する置換基としてのアミノ基は、炭素原子数が1~30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素原子数が6~30の置換もしくは無置換のアニリノ基が好ましい。具体的には、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基を挙げることが出来る。

【0045】アリール基が有する置換基としてのアシリルアミノ基は、ホルミルアミノ基、炭素原子数が1~30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素原子数が6~30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基が好ましい。具体的には、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、3, 4, 5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ基を挙げることが出来る。

【0046】アリール基が有する置換基としてのアミノカルボニルアミノ基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が1~30のアミノカルボニルアミノ基が好ましい。具体的には、カルバモイルアミノ基、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基を挙げることが出来る。

【0047】アリール基が有する置換基としてのアルコキシカルボニルアミノ基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が2~30のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。具体的には、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、t-ブロキシカルボニルアミノ基、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N-メチルメトキシカルボニルアミノ基を挙げることが出来る。

【0048】アリール基が有する置換基としてのアリールオキシカルボニルアミノ基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が7~30のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。具体的には、フェノキシカルボ

ニルアミノ基、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基を挙げることが出来る。

【0049】アリール基が有する置換基としてのスルファモイルアミノ基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が0~30のスルファモイルアミノ基が好ましい。具体的には、スルファモイルアミノ基、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ基を挙げることが出来る。

10 【0050】アリール基が有する置換基としてのアルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が1~30のアルキルスルホニルアミノ基及び炭素原子数が6~30のアリールスルホニルアミノ基が好ましい。具体的には、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p-メチルフェニルスルホニルアミノ基を挙げることが出来る。

【0051】アリール基が有する置換基としてのアルキルチオ基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が1~30のアルキルチオ基が好ましい。具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、n-ヘキサデシルチオ基を挙げることが出来る。

【0052】アリール基が有する置換基としてのアリールチオ基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が6~30のアリールチオ基が好ましい。具体的には、フェニルチオ基、p-クロロフェニルチオ基、m-メトキシフェニルチオ基を挙げることが出来る。

30 【0053】アリール基が有する置換基としてのヘテロ環チオ基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が2~30のヘテロ環チオ基が好ましい。具体的には、2-ベンゾチアゾリルチオ基、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ基を挙げることが出来る。

【0054】アリール基が有する置換基としてのスルファモイル基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が0~30のスルファモイル基が好ましい。具体的には、N-エチルスルファモイル基、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、N-アセチルスルファモイル基、N-ベンゾイルスルファモイル基、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル基を挙げることが出来る。

40 【0055】アリール基が有する置換基としてのアルキルスルフィニル基及びアリールスルフィニル基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が1~30のアルキルスルフィニル基、炭素原子数が6~30のアリールスルフィニル基が好ましい。具体的には、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p-メチルフェニルスルフィニル基を挙げることが出来る。

【0056】アリール基が有する置換基としてのアルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が1～30のアルキルスルホニル基、炭素原子数が6～30のアリールスルホニル基が好ましい。具体的には、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p-メチルフェニルスルホニル基を挙げることが出来る。

【0057】アリール基が有する置換基としてのアシル基はホルミル基、炭素原子数が2～30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素原子数が7～30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素原子数が4～30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基が好ましい。具体的には、アセチル基、ピバロイル基、2-クロロアセチル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル基、2-ピリジルカルボニル基、2-フリカルボニル基を挙げることが出来る。

【0058】アリール基が有する置換基としてのアリールオキシカルボニル基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が7～30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基が好ましい。具体的には、フェノキシカルボニル基、o-クロロフェノキシカルボニル基、m-ニトロフェノキシカルボニル基、p-t-ブチルフェノキシカルボニル基を挙げることが出来る。

【0059】アリール基が有する置換基としてのアルコキシカルボニル基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が2～30のアルコキシカルボニル基が好ましい。具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブキシカルボニル基、n-オクタデシルオキシカルボニル基を挙げることが出来る。

【0060】アリール基が有する置換基としてのカルバモイル基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が1～30のカルバモイル基が好ましい。具体的には、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N, N-ジ-n-オクチルカルバモイル基、N-(メチルスルホニル)カルバモイル基を挙げることが出来る。

【0061】アリール基が有する置換基としてのホスフィノ基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が2～30のホスフィノ基、具体的には、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基を挙げることが出来る。

【0062】アリール基が有する置換基としてのホスフィニル基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が2～30のホスフィニル基が好ましい。具体的には、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基を挙げることが出来る。

【0063】アリール基が有する置換基としてのホスフィニルオキシ基は、置換基を有していてもよく、炭素原

子数が2～30のホスフィニルオキシ基、具体的には、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基を挙げることが出来る。

【0064】アリール基が有する置換基としてのホスフィニルアミノ基は、炭素原子数が2～30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、具体的には、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノ基ホスフィニルアミノ基を挙げることが出来る。

【0065】アリール基が有する置換基としてのシリル基は、置換基を有していてもよく、炭素原子数が3～30のシリル基が好ましい。具体的には、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基を挙げることが出来る。

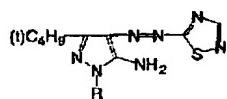
【0066】上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の官能基で置換されてもよい。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル基、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル基、アセチルアミノスルホニル基、ベンゾイルアミノスルホニル基を挙げることが出来る。

【0067】一般式(1)中、R²で表されるカルバモイル基、アシル基及びヘテロ環基は前述のアリール基の置換基としてのカルバモイル基、アシル基及びヘテロ環基と同義である。X及びYの一方は窒素原子を、他方は後述する-CR⁴を表し、Xが-CR⁴、Yが窒素原子であることが好ましい。R⁴で表されるハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリール基、アリールチオ基、アリールスルホニル基、アリールスルフィニル基、アリールオキシ基及びアシルアミノ基は、前述のアリールの置換基としてのハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリール基、アリールチオ基、アリールスルホニル基、アリールスルフィニル基、アリールオキシ基及びアシルアミノ基と同義である。

【0068】上記一般式(1)で表される色素の具体例を下記に示すが、本発明に用いられる色素は、下記の例に限定されるものではない。尚、酸化電位の値は、0.1mol dm⁻³の過塩素酸テトラブロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中(色素の濃度は0.001mol dm⁻³)で直流ポーラログラフィーにより測定した色素の酸化電位の値(v.s.SCE)を示す。また、λ_{max}及びI_{(λ_{max}+70nm)/I_(λ_{max})は、色素1～21については水溶液中、色素22～31については酢酸エチル中での値}

を示す。

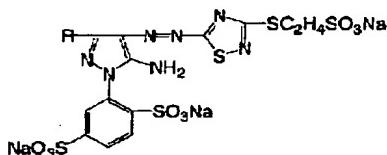
【0069】



色素	R	最大吸収波長 λ_{\max} [nm]	$\frac{I(\lambda_{\max} + 70\text{nm})}{I(\lambda_{\max})}$		酸化電位[V]
			0.05	0.05	
1	CH ₃	445	0.05	1.12	
2	C ₆ H ₅ SO ₃ Na	441	0.05	1.20	
3	H	442	0.05	1.15	
4	C ₂ H ₅ CN	440	0.05	1.19	
5	-C ₆ H ₄ -SO ₃ Na	441	0.05	1.17	
6	-C ₆ H ₄ -Cl SO ₃ Na	442	0.04	1.20	
7	-C ₆ H ₄ -Cl SO ₃ Na	445	0.05	1.21	
8	-C ₆ H ₄ -COOK	444	0.06	1.16	
9	-C ₆ H ₄ -COOK COOK	443	0.05	1.28	
10	-C ₆ H ₄ -SO ₃ Na SO ₃ Na	445	0.05	1.17	

【0070】

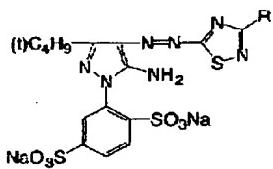
※※【表2】



色素	R	最大吸収波長 λ_{\max} [nm]	$\frac{I(\lambda_{\max} + 70\text{nm})}{I(\lambda_{\max})}$		酸化電位[V]
			0.05	0.05	
11	CH ₃	451	0.05	1.20	
12	C ₆ H ₅ (t)	452	0.05	1.20	
13	-C ₆ H ₄ -	453	0.08	1.16	
14	OC ₂ H ₅	435	0.09	1.16	

【0071】

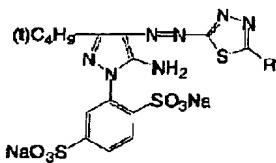
★★【表3】



色素	R	最大吸収波長 λ_{\max} [nm]	$\frac{I(\lambda_{\max} + 70\text{nm})}{I(\lambda_{\max})}$		酸化電位[V]
			0.04	0.04	
15	-C ₆ H ₄ -	450	0.04	1.18	
16	CH ₃	445	0.04	1.19	
17	SC ₂ H ₄ SO ₃ Na	452	0.05	1.20	
18	SO ₂ C ₂ H ₄ SO ₃ Na	451	0.05	1.23	

【0072】

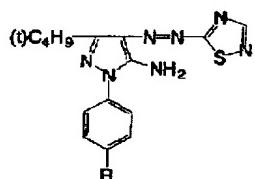
【表4】



色素	R	最大吸収波長λmax[nm]	$\frac{I(\lambda \text{ max} + 70\text{nm})}{I(\lambda \text{ max})}$	酸化電位[V]
19	H	428	0.03	1.20
20	CH ₃	429	0.03	1.14
21	-C ₆ H ₅	449	0.03	1.17

【0073】

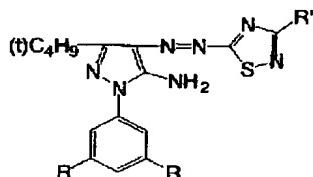
* * 【表5】



色素	R	最大吸収波長λmax[nm]	$\frac{I(\lambda \text{ max} + 70\text{nm})}{I(\lambda \text{ max})}$	酸化電位[V]
22	COOC ₄ H ₉	435	0.05	1.20
23	CON(C ₄ H ₉) ₂	440	0.04	1.15
24	SO ₂ NHC ₁₂ H ₂₅	439	0.04	1.17
25	OC ₈ H ₁₇	445	0.05	1.08

【0074】

※ ※ 【表6】



色素	R	R'	最大吸収波長λmax[nm]	$\frac{I(\lambda \text{ max} + 70\text{nm})}{I(\lambda \text{ max})}$	酸化電位[V]
26	CON(C ₄ H ₉) ₂	H	435	0.04	1.20
27	COOC ₈ H ₁₇	H	438	0.05	1.21
28	CON(C ₄ H ₉) ₂	-C ₆ H ₅	440	0.04	1.21
29	CON(C ₄ H ₉) ₂	CH ₃	437	0.04	1.19
30	H	-C ₆ H ₅	442	0.05	1.15
31	H	SC ₈ H ₁₇	441	0.05	1.13

【0075】上記一般式(1)で表される色素は特開平2-24191号公報に記載の方法により合成することができる。

【0076】本発明の着色組成物は、画像、特にカラー画像を形成するための材料として用いることが出来る。具体的には、インクジェット記録用インク、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン、米国特許4808501号、特開平6-35150

82号などに記載されているLCDやCCDなどの固体撮像素子で用いられているカラーフィルター、各種繊維の染色のための染色液等として用いることが出来、インクジェット記録用インク、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料として用いることが好ましく、インクジェット記録用インクとして用いることがより好ましい。本発明の着色組成物は、用いる色素の置換基をその用途に適した溶解性、熱移動性などの物性に合わせて調整して使用する。また、本発明の着色組成物

は、用いる色素を用いられる系に応じて均一な溶解状態、乳化分散のような分散された溶解状態、固体分散状態で使用することが出来る。

【0077】[インクジェット記録用インク] インクジェット記録用インクは、親油性媒体や水性媒体中に前記色素を溶解及び／又は分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。また、必要に応じてその他の添加剤を本発明の効果を害しない範囲内において含有してもよい。上記その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤(湿潤剤)、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0078】上記乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0079】上記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオ基ジグリコール、ジチオ基ジグリコール、2-メチル-1,3-ブロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物；ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物；尿素誘導体が好ましく、中でもグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【0080】上記浸透促進剤は、インクジェット記録用インクを紙によりよく浸透させる目的で好適に使用される。上記浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、

1,2-ヘキサンジオール等のアルコール類；ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等が好ましい。上記浸透促進剤は、インクジェット記録用インク中に5～30質量%含有すれば通常充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスル一)を起こさない添加量の範囲で使用することが好ましい。

【0081】上記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。上記紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo.24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0082】上記褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。上記褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo.17643の第VIIのIないしJ項、同No.15162、同No.18716の650頁左欄、同No.36544の527頁、同No.307105の872頁、同No.15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0083】上記防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオ基-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインクジェット記録用インク中に0.02～1.00質量%含有されていることが好ましい。

【0084】上記pH調整剤としては、有機塩基、無機アルカリ等の中和剤を用いることができる。上記pH調

整剤は、インクジェット記録用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクが、pH 6～10となるように添加することが好ましく、pH 7～10となるように添加することがより好ましい。

【0085】上記表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明におけるインクジェット記録用インクの表面張力は25～70mN/mが好ましく、25～60mN/mが好ましい。また本発明のインクジェット用インクの粘度は30mPa·s以下が好まし^h、20mPa·s以下がより好ましい。上記界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNO LS (Air Products & Chemicals社)も好ましく用いられる。更に、N,N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤、特開昭59-157,636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも好ましく用いることができる。

【0086】上記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0087】本発明における色素を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号公報、特願平2000-78491号明細書、同2000-80259号明細書、同2000-62370号明細書に記載のように色素と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願平2000-78454号明細書、同2000-78491号明細書、同2000-203856号明細書、同2000-203857号明細書に記載のように、本発明における色素を高沸点有機溶媒に溶解し、分散させることが好ましい。

【0088】本発明における色素を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油溶性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、特開平11-286637号公報、特願平2000-78491号明細書、同2000-80259号明細書、同2000-62370号明細書、同2000-78454号明細

書、同2000-78491号明細書、同2000-203856号明細書、同2000-203857号明細書に記載されたものを好ましく使用することができる。

【0089】また、本発明における色素を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラーオブレーティング方式、インラインオブレーティング方式、ミル方式（例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーター、ミル等）、超音波方式、高圧乳化分散方式（高圧ホモジナイザー；具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、De BEE 2000等）を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許以外にも特開平5-148436号公報、同5-295312号公報、同7-97541号公報、同7-82515号公報、同7-118584号公報、特開平11-286637号公報、特願2000-87539号明細書に詳細が記載されていて、本発明におけるインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0090】上記水性媒体は、水を主成分として、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。上記水混和性有機溶剤としては、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサンノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオ基ジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングルコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミ

ン、テトラメチルプロピレンジアミン) 及びその他の極性溶媒(例えは、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が挙げられる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0091】本発明におけるインクジェット記録用インク100質量部中に、上記本発明における色素が0.2質量部以上10質量部以下含有されていることが好ましい。また、本発明のインクジェット記録用インクには、上記色素とともに、他の色素を併用してもよい。2種類以上の色素を併用する場合は、色素の含有量の合計が上記範囲となっていることが好ましい。

【0092】本発明におけるインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。

【0093】更に、本発明におけるインクジェット記録用インクは、上記本発明における色素の他に別のイエロー染料を同時に用いることができる。他のイエロー染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカップリング成分(以降カプラー成分と呼ぶ)としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキソノール染料等のようなメチレン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0094】適用できるマゼンタ染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類などを有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、オキソノール染料等のようなメチレン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料等のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラビリドンなどのキノン染料、例えばジオキサンジン染料等の縮合多環染料等を挙げることができる。

【0095】適用できるシアン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；インジゴ・チオ基インジゴ染料などを挙げができる。

【0096】前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げができる。

【0097】【インクジェット記録方法】本発明のインクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えは特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【0098】画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えて耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用してもよい。具体的には、特願2000-363090号、同2000-315231号、同2000-354380号、同2000-343944号、同2000-268952号の各明細書に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0099】以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにお

ける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10～250μm、坪量は10～250g/m²が好ましい。

【0100】支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体として、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0101】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、ステレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0102】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニアルコール、シラノール変性ポリビニアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、ステレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中

でも特にポリビニアルコール、シラノール変性ポリビニアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

【0103】インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0104】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤について

10 特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0105】上記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

【0106】上記耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0107】上記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スペリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹

脂) が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号(第8~17欄)、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0108】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0109】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

*

〔インク液Aの組成〕

色素(例示化合物-9)	
ジエチレングリコール	
グリセリン	
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	
2-ピロリドン	
トリエタノールアミン	
ベンゾトリアゾール	
サーフィノールTG	
PROXEL XL2(ゼネカ製)	

【0115】色素(例示化合物-9)を下記表7に示す例示化合物に変更した以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液B及びCを作製した。更に、比較用のインク液として、色素(例示化合物-9)を下記比較色素A及びBに変更した以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液101及び102を作製した。尚、色 50

* 【0110】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層(バックコート層を含む)には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

【0111】本発明のインクジェット記録方法における記録方式は、制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0112】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0113】(実施例1) 下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30~40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後KOH 10mol/LにてpH=9に調製し、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過しエロー用インク液を調製した。

【0114】

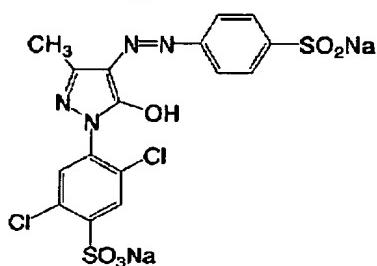
8. 9 g	
20 g	
120 g	
230 g	
80 g	
17. 9 g	
0. 06 g	
8. 5 g	
1. 8 g	

素を変更する場合は、色素の添加量がインク液Aに対して等モルとなるように使用した。

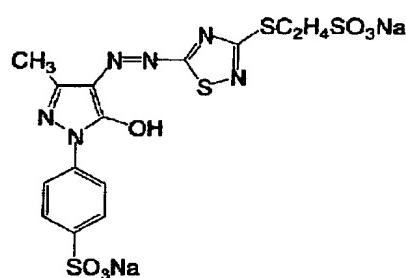
【0116】

【化4】

比較色素A



比較色素B



【0117】(画像記録及び評価) 以上の各実施例(インク液A～C)及び比較例(インク液101、102)のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表7に示した。なお、表7において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」、「耐光性」、「湿熱保存性」及び「耐オゾンガス性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター(Epson社製：PM-700C)でフォト光沢紙(Epson社製PM写真紙<光沢>(KA420PSK、Epson)に画像を記録した後で評価したものである。

【0118】<色調>色調については、目視にてA(最良)、B(良好)及びC(不良)の3段階で評価した。また、390～730nm領域のインターバル10nmによる反射スペクトルをGRETAG SPM100-II(GRETAG社製)を用いて測定した最大吸収波長 λ_{max} の値も併記した。また、吸光度比I($\lambda_{max} + 70$) / I(λ_{max})も併記した。

【0119】<紙依存性>前記フォト光沢紙に形成した*

*画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA(良好)、両画像間の差が大きい場合をB(不良)として、二段階で評価した。

【0120】<耐水性>前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、10秒間脱イオン水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

10 【0121】<耐光性>前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター(アトラスC.I65)を用いて、キセノン光(85000lx)を7日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0122】<耐オゾン性>上記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が $0.5 \pm 0.1 \text{ ppm}$ 、室温、暗所に設定されたボックス内に7日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPPLICS製オゾンガスモニター(モデル：OZG-E M-01)を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

30 【0123】表7中の酸化電位の値は、既述の方法により測定した色素の酸化電位の値(v.s. SCE)を示す。

【0124】

【表7】

試料	色素	酸化電位(V)	色調(λ_{max})	$\frac{I(\lambda_{max} + 70)}{I(\lambda_{max})}$		紙依存性	耐水性	耐光性	耐オゾン性
				1.28	A(445nm)				
A	9	1.28	A(445nm)	0.05		A	A	A	A
B	12	1.20	A(460nm)	0.05		A	A	A	A
C	15	1.18	A(458nm)	0.04		A	A	A	A
101	比較色素A	0.97	B(423nm)	0.16		B	A	A	C
102	比較色素B	0.95	C(471nm)	0.17		B	B	C	C

【0125】表7から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性及び耐光性並びに耐オゾン性に優れるものであった。特に耐光性、耐オゾン性等の画像保存性に優れるることは明らかである。

【0126】(実施例2)実施例1で作製した同じインクを、実施例1の同機にて画像を富士写真フィルム製インクジェットペーパー(フォト光沢紙EX)にプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

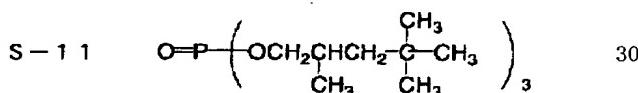
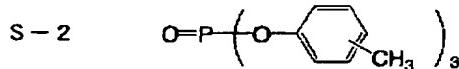
【0127】(実施例3) 実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850(CANON社製)のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【0128】(実施例4) 色素(例示化合物-26)

3. 75g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム7.04gを、下記高沸点有機溶媒(s-2)4.22g、下記高沸点有機溶媒(s-11)5.63g及び酢酸エチル50ml中に70°Cにて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフューリダイザー(MICROFLUIDEX INC)にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更にでき上がった乳化物をロータリーエバボレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレン glycol 140g、グリセリン50g、SURFYNO L465(Air Products & Chemicals社)7g、脱イオン水900mlを添加してインク液Dを作製した。

【0129】

【化5】



10

20

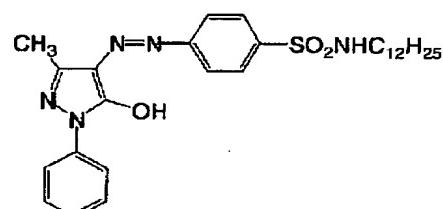
30

【0130】色素(例示化合物-26)を等量の表8に記載の色素に変更した以外は、インク液Dと同様にして、インク液Eを作製した。更に、比較例として色素(例示化合物-26)を等量の下記色素Cに変更した以外は、インク液Dと同様にして、比較試料103を作製した。

【0131】

【化6】

比較色素C



【0132】(画像記録及び評価) インク液D、E及び比較用インク液103について下記評価を行った。その結果を下記表8に示す。尚、表8において、「色調(λmax)」、「吸光度比 I(λmax+70)/I(λmax)」、「紙依存性」、「耐水性」、「耐光性」、「耐オゾンガス性」及び「酸化電位」の内容はそれぞれ実施例1で述べたものと同じである。

【0133】

【表8】

【0134】表8から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは発色性、色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性及び耐光性に優れるものであった。

【0135】(実施例5) 実施例4で作製した同じカートリッジを、実施例4の同機にて画像を富士写真フィルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリントし、実施例4と同様な評価を行ったところ、実施例4と同様な結果が得られた。

【0136】(実施例6) 実施例4で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850(CANON社製)のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例4と同様な評価を行ったところ、実施例4と同様な結果が

得られた。

【0137】

【発明の効果】本発明によれば、色相と堅牢性(特に耐オゾン性)に優れた、インクジェットなどの印刷用のインク組成物、感熱転写型画像形成材料におけるインクシート、電子写真用のトナー、LCD、PDPやCCDで用いられるカラーフィルター、各種繊維を染色する染色液等に応用できる着色組成物を提供する。更に、上記着色組成物をインクジェット記録に使用することにより、良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することが出来るインクジェット記録方法及びオゾン耐性改良方法を提供することが出来る。

50